

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

18.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月26日

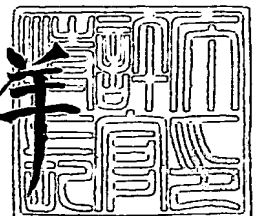
出 願 番 号
Application Number: 特願2004-090879
[ST. 10/C]: [JP2004-090879]

出 願 人
Applicant(s): いすゞ自動車株式会社

2005年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3028934

【書類名】 特許願
【整理番号】 415000298
【提出日】 平成16年 3月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G01N 30/02
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市土棚 8 番地 株式会社いすゞ中央研究所内
 【氏名】 柴田 慶子
【特許出願人】
 【識別番号】 000000170
 【氏名又は名称】 いすゞ自動車株式会社
【代理人】
 【識別番号】 110000062
 【氏名又は名称】 特許業務法人 第一国際特許事務所
 【代表者】 沼形 義彰
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 145426
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

多環芳香族炭化水素を含む試料を溶媒に溶解させた試験液と、前記溶媒とは異なり試験液の移動相となる極性違いの複数の溶離液と、順相クロマトグラフィー用充填材が充填されたカラムとを用い、カラムに極性の 1 番低い溶離液を用いて試験液を供給後、極性溶媒の極性を上げながら、多環芳香族炭化水素を分離することを特徴とする多環芳香族炭化水素の分取方法。

【請求項 2】

試料を溶解させる溶媒がアルコールであり、複数の溶離液の一つがジクロロメタンを含み、ジクロロメタンより低い極性の溶離液が n -ヘキサンあるいは四塩化炭素あるいはトルエンのいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 のニトロ多環芳香族炭化水素の分取方法。

【請求項 3】

カラムがシリカゲルカラムであることを特徴とする請求項 1 および 2 のニトロ多環芳香族炭化水素の分取方法。

【請求項 4】

順相クロマトグラフィー用充填材が充填されたカラムと、試験液の移動相となる極性違いの溶離液をカラムに供給する溶媒供給装置と、溶媒供給装置の溶媒種類や濃度に応じて溶液を分離する分取装置とを備えたことを特徴とする多環芳香族炭化水素の分取装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】多環芳香族炭化水素分析のための分析前処理方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気中またはエンジン排気ガス中に含まれる排気ガス微粒子に存在する多環芳香族炭化水素の分析に適した試料の分析前処理方法及び装置、特にディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるディーゼル粒子からニトロ多環芳香族炭化水素及びそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取し、それぞれ定量分析するのに適した分析前処理方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるディーゼル粒子は燃料や潤滑油の未燃成分が凝縮、凝集したものであり、有機溶媒に溶解する有機可溶性成分（以下SOFと略す）と、有機溶媒には溶解しない硫酸煙及び硝酸塩、元素状炭素、金属等の不溶解成分（ISOFと略す）が複雑に混合している集合体である。また、その組成については、燃料や潤滑油、エンジン種類、運転条件といった様々な影響を強く受けることが知られている。多環芳香族炭化水素及びニトロ多環芳香族炭化水素は、ディーゼル粒子中のSOFの中に含まれており、非常に微量でありながら、その発癌性の高さから近年その分析方法が研究されている（例えば、特許文献1、2参照）。これらの物質は微量であるため、多くの妨害物質を排除して、分析感度および精度を高くしなければ検出できない。そのために試料の分析前処理を行い、妨害成分を排除し、分析する対象にあわせた適切な試料にしなければならない。

【特許文献1】特願2003-275806号

【特許文献2】特開2001-21497号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

特許文献1は蛍光検出における、特許文献2においては化学発光検出における多環芳香族炭化水素の定量分析が示されている。いずれも多環芳香族炭化水素を定量分析する前に、妨害物質を排除し、分析感度および精度を高くするための前処理を施している。排気ガスから捕集したディーゼル粒子から分析するための前処理方法において、一般的には図2に示すように、少なくとも4工程の前処理方法が必要である。

第1の抽出工程は、有機溶媒によりディーゼル粒子からSOFの抽出を行う工程であり、ソックスレー抽出法と呼ばれる方法または超音波抽出法を用いるのが一般的である。どちらも利点・欠点があり、大学や国立の研究所などでは簡便な超音波抽出法がよく知られている。本発明では、回収率が高いソックスレー抽出法を選択する。

【0004】

第2の濃縮・乾固工程は、分析感度を向上させるための濃縮、および有機溶媒を蒸発させるための乾固を行う工程であり、クデルナ・ダニッシュという窒素ガスを用いた大気圧での濃縮・乾固装置や、抽出に用いる有機溶媒を大気に放出させずに回収可能な減圧型の濃縮・乾固装置を用いる。

【0005】

第3の精製工程は、SOFからニトロ多環芳香族炭化水素またはそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取する工程であり、液-液分配法、カラムクロマトグラフィー法、固相抽出法などを用いるのが一般的である。

第4の濃縮・乾固・転溶工程は、分析感度を向上させるための濃縮、および有機溶媒を蒸発させるための乾固、および分析装置に供給する溶離液に溶解を行う工程であり、濃縮・乾固は第2の工程と同様な装置を用いる。

【0006】

しかし、第3の工程において液-液分配法、カラムクロマトグラフィー法、固相抽出法

、いずれを用いても、何段階もの作業を必要とし、かつ長時間を要するため、分取物質の損失や分解が生じる可能性が高いことや、担当者によって妨害物質の除去具合や抽出具合が異なるという再現性の問題などがあり、分析する対象にあわせた適切な試料にすることが非常に困難であった。

【0007】

例えば、液-液分配法は、目的成分の溶解度が異なる溶媒2液を用いて不要な成分を一方の溶媒に移動させ、目的成分のみを取り出す方法であるが、エマルジョンの形成の問題や、分離作業が複雑で時間がかかると同時に作業に熟練を要するため再現性の問題がある。

【0008】

カラムクロマトグラフィー法は、溶離液中の試料と分取カラムに充填されたクロマトグラフィー充填剤の保持・非保持作用による溶出時間の違いを利用して、目的成分を取り出す方法であるが、多量の溶媒を用いるわりに回収率が低く、それに伴う再現性の問題もある。ニトロ多環芳香族炭化水素を目的成分として、ニトロ多環芳香族炭化水素以外の多環芳香族炭化水素だけをSOFから除去する方法（例えば、特許文献2。）もあるが、ニトロ多環芳香族炭化水素と作用の似ている妨害物質が含まれていた場合にはそれも抽出されてしまう問題がある。

固相抽出法は、固相抽出カートリッジを用いて目的成分を取り出す方法であるが、目的成分を取り出すために複数本の固相抽出カートリッジを使用するため、その度に固相抽出カートリッジや受け皿の取り替え作業が必要となり、また流速により目的成分の抽出が大きく影響され、再現性の問題もある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上述した課題を解決するために、本発明は精製工程において、前処理用溶離液中の試料と順相クロマトグラフィー用充填材両者のファン・デル・ワールス力を利用することによる手法を採用することにより、SOFからニトロ多環芳香族炭化水素やそれ以外の多環芳香族炭化水素と、妨害物質とを効率良く分離する分析前処理方法及び装置を提供することが出来る。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、以上のように、SOFからニトロ多環芳香族炭化水素やそれ以外の多環芳香族炭化水素と、妨害物質とを効率良く分離することができる効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

図1は、本発明による大気中またはディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の分析前処理装置と前処理方法の実施例を示す説明図である。

分析対象である大気中あるいはディーゼル粒子中のニトロ多環芳香族炭化水素の試料は、以下に説明する処理工程により準備される。

【0012】

ステップS1で、例えば直径70mmのテフロン（登録商標）コーティング繊維フィルタの初期重量秤量を行う。

次にステップS2で、大気粒子あるいはディーゼル粒子を捕集装置を用いてこのフィルタ上に捕集し、温度25度、湿度50%RHの恒温室に少なくとも2時間以上入れてから粒子重量を秤量する。

【0013】

ステップS3で、そのフィルタを抽出ガラス容器に入る大きさにまるめて、アセトンで数回洗浄済みのニッケルワイヤでほどけないようにしばり再秤量を行う。

ステップS4で、有機溶媒であるジクロロメタンを用いたソックスレー抽出を8時間以上行い、SOFを分離する。

【0014】

ステップS5で、抽出液を濃縮装置用ガラス管に移し替えて、減圧溶媒濃縮装置に設置し、約1時間半で乾固させる。また蒸発するジクロロメタンは回収する（再利用はできない）。抽出後のフィルタは温度をかけて一度乾燥させ、再び恒温空に2時間以上放置後、重量を秤量し、SOF重量を求めておく。

【0015】

ステップS6で、高速液体クロマトグラフィーグレード（不純物が少ない）のメタノール溶媒1.2mLを加えて、溶解した後、超音波発生装置などで完全溶解させる。

【0016】

溶液1.2mLのうち、1.0mLのみをマイクロシリンジで測り取り、インジェクター160から分析前処理装置である高速液体クロマトグラフへ注入させる。

【0017】

精製工程である高速クロマトグラフ100は、溶離液を供給する溶離液供給部110、120、130、それぞれの溶離液の脱気を行う脱気装置112、122、132、それぞれの溶離液を所定の比率で混合するグラジエント混合器140、溶離液を圧送するポンプ150、試料であるSOFを投入するインジェクタ160、恒温槽170により35～45℃となるよう保温されたシリカゲルカラム、不要物質の廃棄および抽出対象物質を分取する廃液機能付きフラクションコレクター180、コンピュータが内蔵されたコントローラ300からなる。コントローラ300は、グラジエント混合器140の溶離液比率や、ポンプ150の流量、フラクションコレクター180の分配やフラクションの制御などを行う。

高速液体クロマトグラフ100は、あらかじめ注入2時間前に立ち上げ、n-ヘキサン110、ジクロロメタン120、アセトニトリル130の各溶媒ラインを脱気装置112、122、132を用いて脱気し、ラインに空気が入らない状態にしておく。n-ヘキサンを1時間以上流し、装置を安定させておく。各溶離液は、グラジエント混合器140で所定の比率で混合される。

【0018】

n-ヘキサン110をポンプ150により流量4ml/minで流した状態で、インジェクタ160から試料を投入する。n-ヘキサンのような極性の低い溶離液ではニトロ多環芳香族炭化水素やそれ以外の多環芳香族炭化水素などの極性の高いものはシリカゲルカラム内に留まり溶出されず、極性の低い夾雑物質が溶出する。したがってフラクションコレクター180では分取せず、シリカゲルカラムを流れ出した溶液は廃液層190に流される。

次に流量4ml/minのまま、グラジエント混合器でジクロロメタン120を徐々に混入していく。ニトロ多環芳香族炭化水素に比べ、それ以外の多環芳香族炭化水素は疎水性が高いため、シリカゲルカラムへの保持が弱く溶出され始める。したがってフラクションコレクター180でニトロ多環芳香族炭化水素以外の多環芳香族炭化水素の分取をすることが出来る。

ジクロロメタン5%になった時点で、ニトロ多環芳香族炭化水素が溶出され始めるので、フラクションコレクター180をニトロ多環芳香族炭化水素を分取するよう設定し、更にジクロロメタンの濃度を100%まで徐々に上げていく。ジクロロメタンの濃度が100%になった時点でフラクションコレクター180の分取を停止し、廃液層190に流れるよう切り換える。

次に更に極性の高いアセトニトリルを流し、カラムを再利用できるよう、ジクロロメタンよりも極性の高い夾雑物質を排除しておくことが望ましい。

【0019】

フラクションコレクターで集められた目的物質を試験管200に取出し、濃縮乾固手段210で濃縮乾固し、分析装置で使用する溶媒に転溶することにより、妨害成分の排除された分析する対象にあわせた適切な試料にすることが出来る。

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明は以上のように、ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるディーゼル粒子からニトロ多環芳香族炭化水素及びそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取し、それぞれ定量分析するのに適した分析前処理方法及び装置として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 1 】

【図 1】 本発明の前処理方法と装置を示すブロック図。

【図 2】 前処理方法の工程説明図。

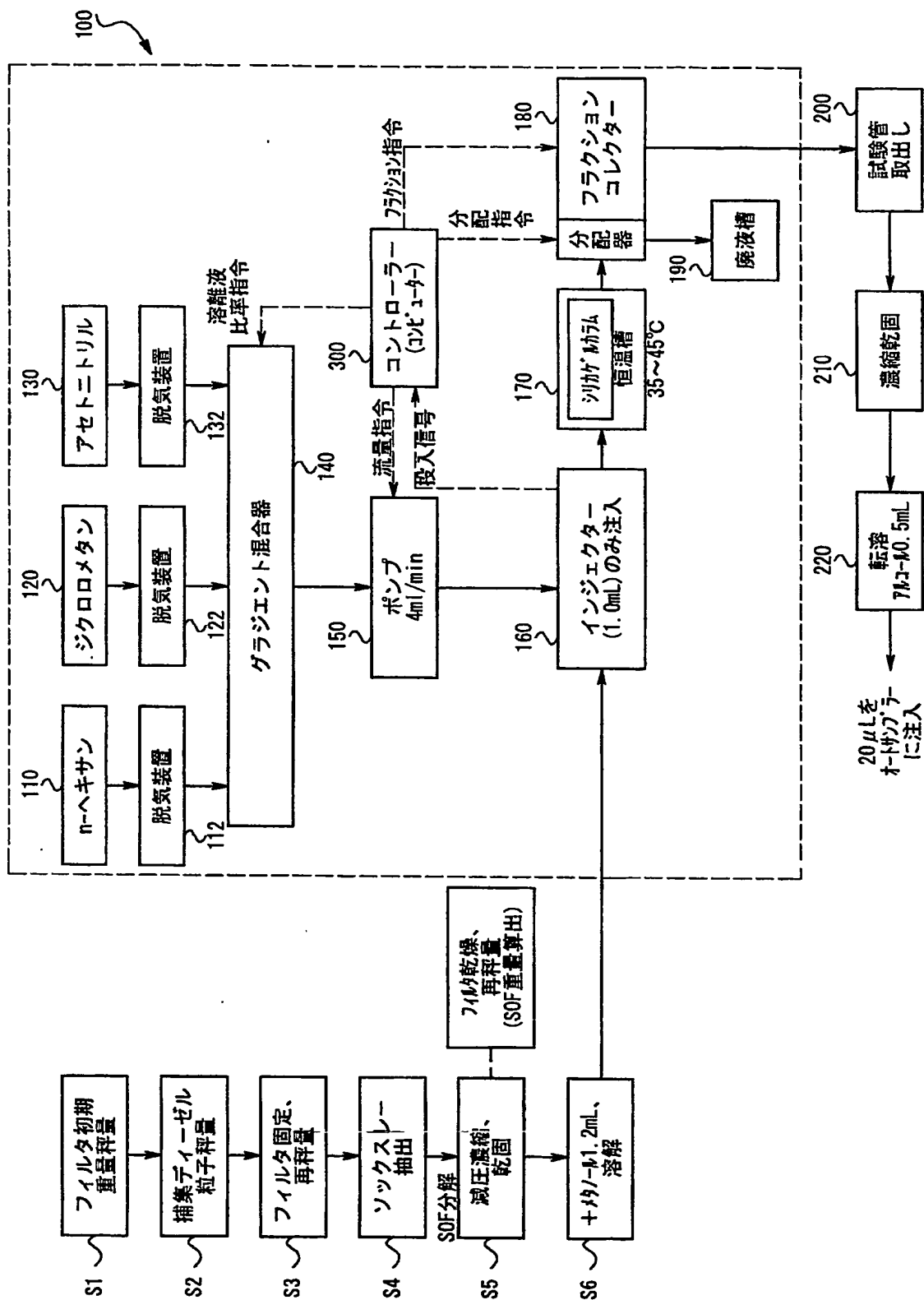
【符号の説明】

【 0 0 2 2 】

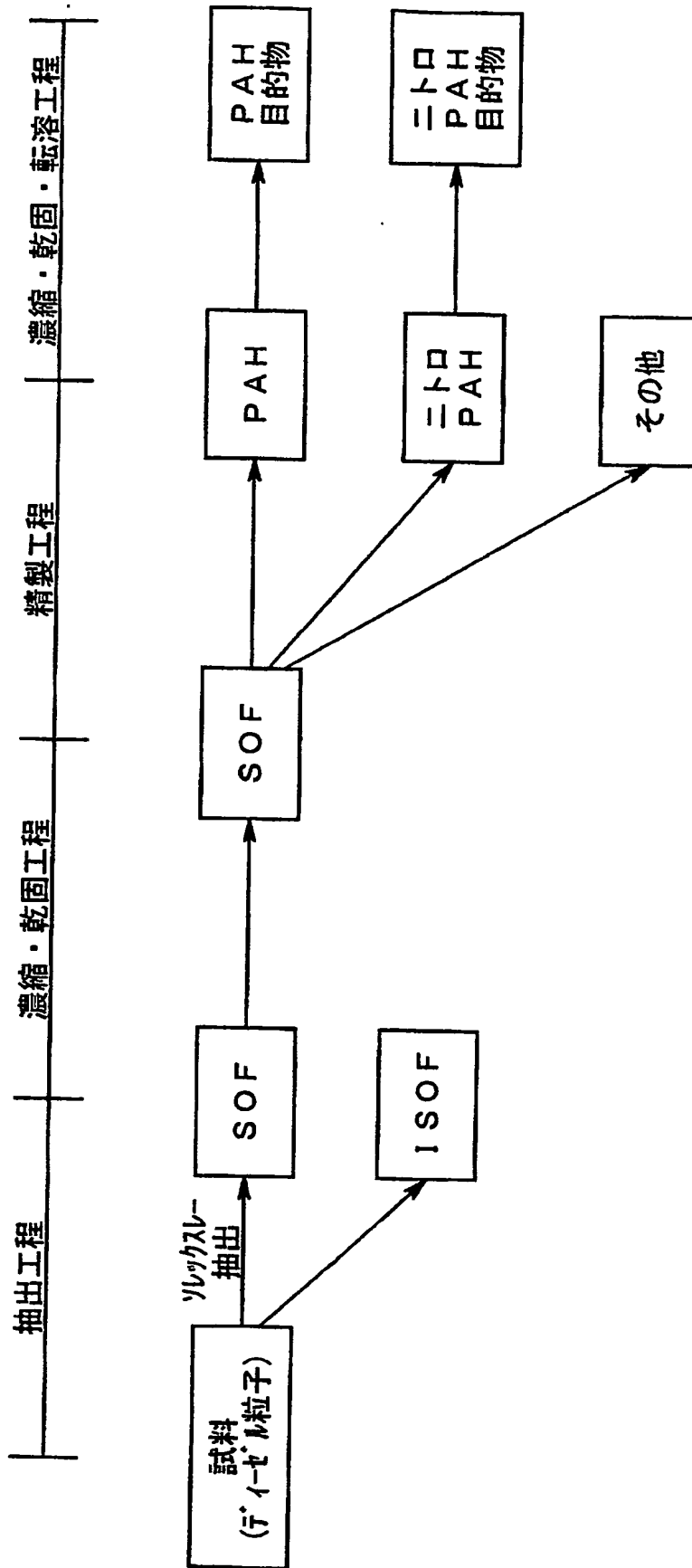
- 1 0 0 クロマトグラフ
- 1 1 0 n-ヘキサン
- 1 2 0 ジクロロメタン
- 1 3 0 アセトニトリル
- 1 4 0 グラジエント混合器
- 1 5 0 ポンプ
- 1 6 0 インジェクター
- 1 7 0 シリカゲルカラム
- 1 8 0 フラクションコレクター
- 3 0 0 コントローラー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ディーゼルエンジンの排出粒子等に存在するニトロ多環芳香族炭化水素の分析前処理方法を提供する。

【解決手段】 多環芳香族炭化水素を含む試料を溶媒に溶解させた試験液 1 6 0 と、前記溶媒とは異なり試験液の移動相となる極性違いの複数の溶離液 1 1 0、1 2 0、1 3 0 と、シリカゲルカラム 1 7 0 とを用い、カラムに試験液と極性の 1 番低い溶離液を用いて試験液を供給後、極性の低い順に極性溶媒を流し、ニトロ多環芳香族水素及びそれ以外の多環芳香族炭化水素を分取する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 9 0 8 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 1 7 0]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 5 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区南大井 6 丁目 2 6 番 1 号
氏 名	いすゞ自動車株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002401

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-090879
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **6 LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.